27. A. Bach: Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde.

(Eingegangen am 23. December 1901.)

In einer jüngst veröffentlichten Mittheilung giebt Ramsay¹⁾ an, er sei im Stande, durch einige »einfache« Versuche zu beweisen, dass in den Peroxydlösungen, in welchen ich die Anwesenheit höherer Hydroperoxyde vermuthet hatte²⁾, solche überhaupt nicht existiren könnten. Dieser Angabe Ramsay's liegt, wie aus Folgendem ersichtlich wird, ein sonderbares Missverständniss zu Grunde.

Ramsay hat gefunden, dass, wenn man eine Hydroperoxydlösung zu einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten überschüssigen Permanganatlösung zusetzt, mehr Sauerstoff entwickelt wird, als wenn man in die mit Schwefelsäure vermischte Hydroperoxydlösung Permanganatlösung eintropfen lässt. 2.2 ccm einer Hydroperoxydlösung, in angesäuerte Permanganatlösung eingegossen, ergaben 43.49 ccm und 43.76 ccm Sauerstoff. Mit Schwefelsäure vermennt und mit Permanganat versetzt, entwickelten 2.2 ccm derselben Hydroperoxydlösung, 33.47 ccm und 33.59 ccm Sauerstoff. Dementsprechend wird auch in ersterem Falle mehr Permanganatlösung verbraucht, als in letzterem. 2.2 ccm Hydroperoxydlösung, mit Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 20.1 ccm Permanganatlösung; andererseits erforderten 40 ccm angesäuerte Permanganatlösung 2.2 ccm der ursprünglichen Hydroperoxydlösung. Wird dagegen Essigsäure anstatt Schwefelsäure angewandt, so wird die richtige Sauerstoffmenge entwickelt und die richtige Permanganatmenge verbraucht, sei es, dass man die Peroxydlösung der angesäuerten Permanganatlösung oder die neutrale Permanganatlösung der angesäuerten Peroxydlösung zugiebt. Diese Versuche sollen die Bildung von Perschwefelsäure bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Schwefelsäure beweisen.

Auf Grund seiner Beobachtungen glaubt Ramsay die von mir erhaltenen Resultate erklären zu können, indem er ohne Weiteres annimmt, dass ich die mit Schwefelsäure versetzte Hydroperoxydlösung zuerst mit Permanganat in üblicher Weise titirt und dann den frei werdenden Sauerstoff umgekehrt — durch Zusatz der ursprünglichen Hydroperoxydlösung zu angesäuerter Permanganatlösung — bestimmt hätte³⁾. Natürlich hätte ich dabei einen Sauerstoffüberschuss

¹⁾ Journ. Chem. Soc., December 1901, 1326.

²⁾ Diese Berichte 33, 1506 [1900].

³⁾ Der betreffende Satz lautet so: »Bach's results are now explicable. Having added permanganate of known strength to a mixture of peroxide and sulphuric acid, he imagined that he determined the strength of the peroxide solution. But, in actual fact, he had used too little permanganate, owing to

erhalten müssen. Nun besteht, wie in meiner Originalmittheilung¹⁾ ausführlich angegeben wird, meine Untersuchungsmethode gerade darin, dass in einer und derselben Operation das Peroxyd mit Permanganatlösung titirt und der dabei entweichende Sauerstoff aufgefangen und gemessen wird. Ich habe sogar zu diesem Zwecke einen Apparat zusammengestellt und beschrieben, welcher eine bequeme und genaue Ausführung dieser Operation gestattet.

Ramsay's Darlegungen haben daher mit meinen Versuchen nichts zu thun.

Im Anschluss an meine Erwiderung²⁾ auf Armstrong's³⁾ Kritik meiner Schlussfolgerungen, möchte ich hier einige Versuche mittheilen, welche den directen Beweis liefern, dass bei der Einwirkung von Normal-Schwefelsäure auf Hydroperoxyd, entgegen Armstrong's Annahme, keine Perschwefelsäure entsteht. Da nach Ramsay die Anwendung von Essigsäure bei der Titration des Hydroperoxyds mit Permanganat undiscutirbare Resultate giebt, so habe ich zum Vergleich Versuche mit Normal-Essigsäure angestellt.

Je 10 ccm einer reinen Hydroperoxydlösung wurden (A) mit Normal-Schwefelsäure und (B) mit Normal-Essigsäure zu 100 ccm verdünnt, und von diesen Lösungen wurden je 5 ccm in dem oben erwähnten Apparat mit Permanganatlösung titirt unter gleichzeitigem Auffangen des entwickelten Sauerstoffs. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000952 g O.				
	Angewendete Permanganat- lösung	Entwickelter Sauerstoff (10°, 719 mm)	Entwickelter Sauerstoff (00, 760 mm)	Berechnet
(A) $\text{H}_2\text{O}_2 + n\text{-SO}_4\text{H}_2$	10.9 ccm	15.6 ccm		
	10.9 »	15.3 »		
	10.9 »	16.4 »		
	10.8 »	15.3 »		
Mittel:	10.87 ccm	15.4 ccm	14.05 ccm	14.40 ccm
(B) $\text{H}_2\text{O}_2 + n\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	10.9 ccm	15.2 ccm		
	10.9 »	15.5 »		
	10.9 »	15.3 »		
	10.9 »	15.3 »		
Mittel:	10.9 ccm	15.33 ccm	13.93 ccm	14.44 ccm

the formation of persulphuric acid, and thus he reckoned the amount of peroxide as smaller than it really was. The oxygen collected on adding the peroxide to the mixture of permanganate and sulphuric acid was therefore too great for the apparent weight of peroxide in solution, and so he was led to imagine the existence of a peroxide of hydrogen containing more oxygen than the dioxide.«

¹⁾ Diese Berichte 33, 1507 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 3111. ³⁾ Proc. Chem. Soc. 1900, 16, 134.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sowohl mit Normal-Schwefelsäure, wie mit Normal-Essigsäure versetzte Hydroperoxyd-lösungen bei der Titration mit Permanganat die der Theorie entsprechende Sauerstoffmenge entwickeln. Bei der Einwirkung von Normal-Schwefelsäure auf Hydroperoxyd entsteht daher keine Verbindung, welche mit Permanganat nicht reagiert (»persulphuric acid«). Dieses Ergebniss wurde weiter durch die umgekehrte Titration bestätigt.

10 ccm der ursprünglichen Hydroperoxydlösung wurden (C) mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, und die erhaltene Lösung in die Burette des Apparates gegossen. 21.8 ccm der Permanganatlösung (das Zweifache der berechneten Menge) wurden dann mit 10 ccm Normal-Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäss gebracht und mit 5 ccm Hydroperoxydlösung versetzt. Erhalten:

(C) 13.2, 13.6, 13.4, 13.1 ccm. Mittel: 13.32 ccm O (reducirt)

Berechnet: 14.44 ccm.

Aus Obigem muss geschlossen werden, dass der Sauerstoffüberschuss, welchen ich bei der Analyse einer aus Kaliumtetroxyd und Normal-Schwefelsäure dargestellten Peroxydlösung gefunden hatte, nicht von dem katalytischen Zerfall einer mit Permanganat nicht reagierenden Substanz herrühren konnte.

Genf. Privatlaboratorium.

28. Adolf Jolles: Notiz über Kreatin und Kreatinin.

(Eingegangen am 16. December 1901.)

Die Widerstandsfähigkeit des Glykocolls gegenüber Permanganat in saurer Lösung wurde von mir in seiner ringförmigen Structur $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ gesucht¹⁾.

Beim Kreatin konnte der Beweis hierfür mit grösserer Schärfe geführt werden. Kreatin giebt bei der directen Behandlung mit Brom-lauge 14.65 pCt. Stickstoff, ebensoviel nach kurzer Oxydation, nämlich 14.89 pCt. Stickstoff. Es scheint also hier durch die Oxydation keine wesentliche Veränderung bezüglich der Stickstoff-Bindung einzutreten. Der zu beobachtende Permanganat-Verbrauch bezieht sich wahrscheinlich auf Veränderungen in der Kohlenstoff-Kette. Da der Stickstoffgehalt des Kreatins plus 1 Molekül Wasser 28.18 pCt. beträgt, so ist ersichtlich, dass hier keine einfache molekulare Reac-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2834 [1900].